

分析测试

高场非对称波形离子迁移谱 检测分析二氧化硫

张永谦,高 适,张立功,马 斌,李 廷,王学峰,左国民*
(中国人民解放军陆军防化学院,北京 102205)

摘要:采用高场非对称波形离子迁移谱对二氧化硫进行分析检测,建立了动态气体浓度配气系统,考察了 $0.025 \times 10^{-6} \sim 7.5 \times 10^{-6}$ 范围内的 FAIMS 响应峰值、信噪比等信号参数,分析得出了二氧化硫在负模式下电离生成了一种产物离子 $(\text{SO}_2)_n \text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})_{n-1}$,且峰值随浓度增大先增大后逐渐饱和,其中分离电场为 45% 时 SO_2 产物离子峰峰值与浓度呈一定线性,线性方程为 $y = 0.7933x + 0.0592$,线性回归率为 0.971,FAIMS 对二氧化硫的检测下限为 3.5×10^{-9} ,证实了 FAIMS 灵敏度高的特性,并且可以对物质进行定量和半定量检测,对危险化学品事故应急侦检具有指导意义。

关键词:高场非对称波形离子迁移谱;二氧化硫;响应峰值;分离电场;灵敏度

中图分类号:TQ116.02

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)04-0226-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.04.048

Detection and analysis of sulfur dioxide by high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry

ZHANG Yong-qian, GAO Shi, ZHANG Li-gong, MA Bin, LI Ting,
WANG Xue-feng, ZUO Guo-min*

(Institute of NBC Defense, PLA Army, Beijing 102205, China)

Abstract: High field asymmetric waveform ion mobility spectrometry (FAIMS) is used to analyze and detect sulfur dioxide, and a dynamic gas concentration distribution system is established. Signal parameters such as FAIMS response peak values and signal-to-noise ratio in the range of $0.025 \times 10^{-6} \sim 7.5 \times 10^{-6}$ are investigated. It is analyzed that in the negative mode, sulfur dioxide ionizes to form a product ion, namely $(\text{SO}_2)_n \text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})_{n-1}$. Peak value of product ion increases firstly and saturates then as the concentration of sulfur dioxide increases, where the product ion peak value of SO_2 has a linear relationship with the concentration at $\text{DF} = 45\%$. The linear equation is $y = 0.7933x + 0.0592$, with a linear regression rate of 0.971. The lower limit of detection for sulfur dioxide by FAIMS is 3.5×10^{-9} . It is confirmed that FAIMS exhibits high sensitivity, and can quantitatively and semi-quantitatively detect substances, which has important guiding significance for emergency detection of dangerous chemical accidents.

Key words: high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry; SO_2 ; response peak; separation electric field; sensitivity

二氧化硫是最常见的有毒有害气体,同时也是食品加工中的一种添加剂,具有食品处理、防腐、漂白等作用,常用于中药等食材中^[1]。

高场非对称波形离子迁移谱(high field asymmetric waveform ion mobility spectrometry, FAIMS)^[2-5]相比于气相色谱、红外光谱、拉曼光谱、离子迁移谱等^[6-7]检测手段,具有检测下限低、响应时间短、体积小等优点。FAIMS 主要由离子源、迁移沟道(迁移芯片)、检测器、信号处理装置以及外接气路组成,核心部件是微米级的迁移芯片,两板间分离场强

高达 $60\,000 \text{ V/cm}$ ^[8-11],检测下限可达 10^{-9} 级别,已初步应用于爆炸物、毒品、药品、生物制药、环境监测以及化学战剂的检测^[12-15]。

1 FAIMS 原理

1.1 离子迁移率

在低电场($<10\,000 \text{ V/cm}$)下,离子的迁移率 K 不会随电场的变化而变化,而在高场($>10\,000 \text{ V/cm}$)下,离子的迁移率 K 会与场强和气体分子密度呈一定的关系,并且呈非线性变化^[16](如图 1),即离子

收稿日期:2019-07-02;修回日期:2020-02-21

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFC0801301);国家自然科学基金项目(61674172)

作者简介:张永谦(1995-),男,硕士,研究方向为核生化特种污染环境,sneaker_zyq@sina.com;左国民(1975-),男,博士,教授,研究方向为化学战剂检测、洗消,通讯联系人,zuoguomin_fh@yeah.net。

的迁移率是电场和气体分子密度的函数:

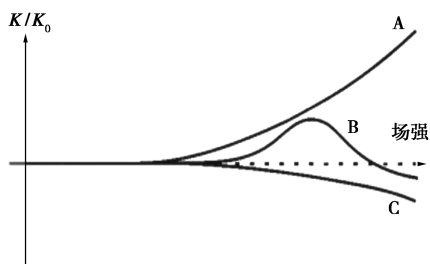


图 1 K_E/K_0 随场强的变化关系的图象

$$K = K(E/N) \quad (1)$$

其中 E/N 被看作一个整体,单位是 Td, $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ Vcm}^2$ 。在标准温度和压力下, K_E 与低场下的离子迁移率 K_0 相关,其中 α 是 K_E/K_0 对于电场 E 的函数(式 2), $\alpha(E/N)$ 为离子在电场下的非线性迁移系数^[17]。

$$K_E = K_0 [1 + \alpha(E/N)] \quad (2)$$

离子迁移率在高电场下受离子间温度和碰撞横截面积影响:

$$K(T_{\text{eff}}) \approx (3e/16N) \cdot [2\pi/(\mu k_b T_{\text{eff}})]^{1/2} \cdot [1/\Omega(T_{\text{eff}})] \quad (3)$$

式中, e 为基本电荷常数, $\sim 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$; k_b 为玻尔兹曼常数, J/K ; N 为气体的中性分子密度, $2.503 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$; μ 为带电离子质量; T_{eff} 为离子间有效温度; $\Omega(T_{\text{eff}})$ 为受有效离子影响的碰撞截面积^[18]。

1.2 离子迁移原理

在电场作用下离子会在垂直于极板方向上偏移,速度与电场的关系为:

$$v = K(E) \cdot E \quad (4)$$

FAIMS 迁移区施加垂直于极板的分离电场 (discretization field, DF) 和补偿电压 (compensation voltage, CV)。如图 2, E_1 大于 E_2 的绝对值,且 t_1 和 t_2 段积分面积相同,当 $E_1 < 10\,000 \text{ V/cm}$, $U_{\text{CV}} = 0$ 时,离子在 1 个周期内沿电场方向的位移为:

$$d = \int_0^T K_0 \cdot (E_1 + E_2) dt = 0 \quad (5)$$

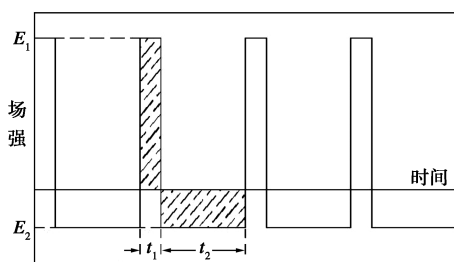


图 2 分离电场示意图

离子在载气的作用下达检测器。当 $E_1 > 10\,000 \text{ V/cm}$, 离子迁移率随高场发生变化,在 1 个

周期 T 内纵向位移为:

$$d = \int_0^T K(E) \cdot (E_{\text{DF}} + E_{\text{CV}}) dt \quad (6)$$

将式(2)代入式(6)得到:

$$d = \int_0^T K_0 [1 + \alpha(E/N)] \cdot (E_{\text{DF}} + E_{\text{CV}}) dt \quad (7)$$

如图 3,若 $U_{\text{CV}} = 0$,当 $\alpha(E/N) > 0$,则 $d > 0$,每经过 1 个周期离子向上极板移动一段距离;当 $\alpha(E/N) < 0$ 时, $d < 0$,离子每经过 1 个周期都会向下极板移动一段距离,最后离子撞到两极板上被中和,只有 $\alpha(E/N) = 0$ 的离子可以到达检测器。而在两极板间施加一从负到正的扫描补偿电压后,特定的 CV 值会将离子拉回中间位置通过迁移区,离子在分离电场下特定的补偿电压以及响应强度则构成了 FAIMS 三维谱图^[19]。

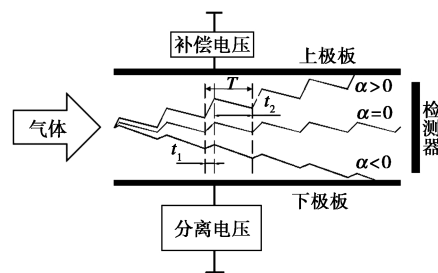
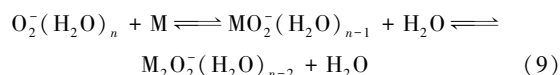
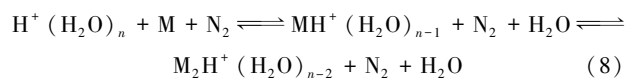


图 3 离子迁移过程示意图

1.3 电离机制

Ni^{63} 放射源电离机理为电荷转移、产生正负活性离子,能否被电离依赖于物质的质子/电子亲和能, β 射线放射出的高能电子与载气碰撞生成 N_2^+ , 后与水分子碰撞形成 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 正反应物离子;电子通过三体碰撞与氧气分子结合产生 O_2^- 负离子,然后与水结合生成 $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ^[20]。

正负反应物离子与物质反应生成正负产物离子:



2 实验仪器

2.1 FAIMS 仪及材料

FAIMS 仪,内置 Ni^{63} 放射源(苏州微木智能系统公司);质量流量控制器,量程分别为 2 000、1 000、100、10 mL/min(北京七星华创有限公司);二氧化硫标准气体,体积分数为 10^{-5} (北京亚南伟业气体公司)。

2.2 实验装置搭建

空气经过四级过滤塔后进入动态气体浓度发生装置(由 4 个不同量程的质量流量控制器组成,用于满足不同的稀释比),后接混合球混匀气体通入 FAIMS(如图 4)。

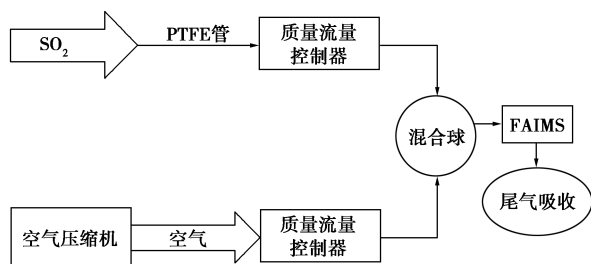
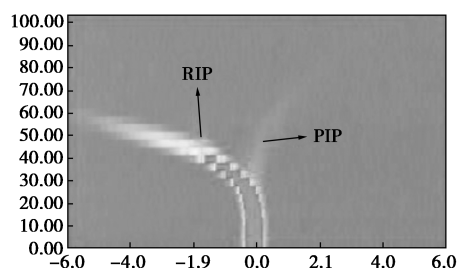


图 4 实验装置示意图

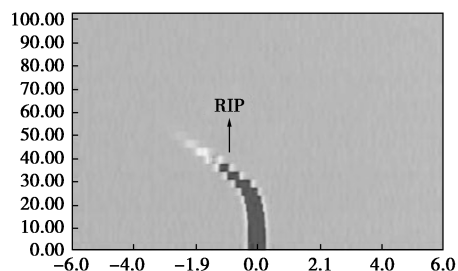
3 FAIMS 检测实验

3.1 空气背景谱图

图 5 为正负模式下空气背景峰的谱图,横坐标为 CV(-6~+6 V),纵坐标为 DF(0~100%),颜色代表信号强度。背景中主要存在 $H^+(H_2O)_n$ 和 $O_2^-(H_2O)_n$ 2 种反应物离子峰(reactant ion peak, RIP)以及气体中极少杂质的产物离子峰(product ion peak, PIP)。



(a) 正模式背景谱图



(b) 负模式背景谱图

图 5 正负模式背景峰谱图

3.2 FAIMS 对 SO_2 的检测

3.2.1 SO_2 谱图与特征离子峰

控制进样流量为 2 000 mL/min,通过改变样品气与载气的比例,发生 $0.025 \times 10^{-6} \sim 7.5 \times 10^{-6}$ 间 9 个浓度的 SO_2 。

SO_2 仅在负模式下有响应信号(如图 6 所示),

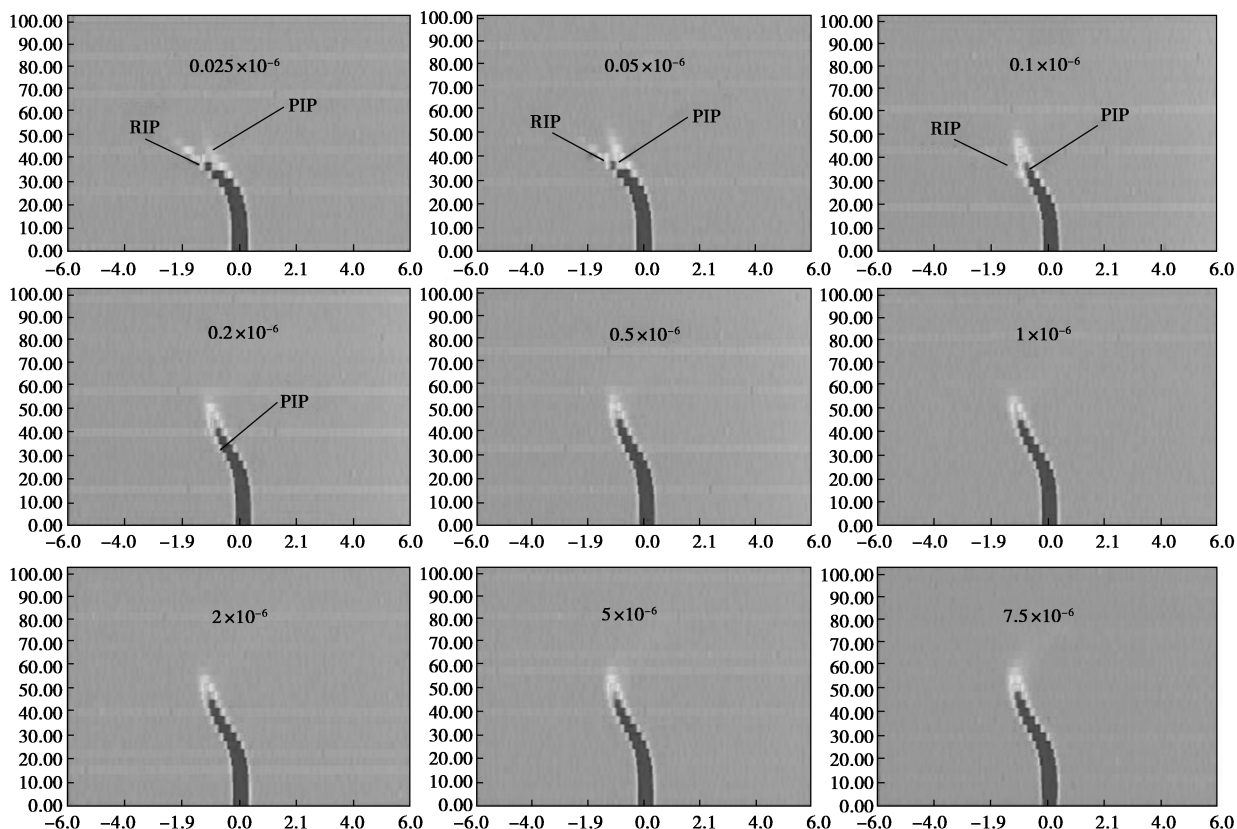
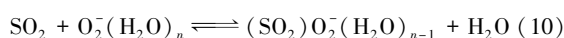


图 6 负模式下二氧化硫 FAIMS 谱图

产生了 SO_2 的 PIP, 说明 SO_2 具有较高的电子亲和能, 能够与 $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ 反应生成产物离子, 而质子亲和能较低。 SO_2 浓度低时, RIP 存在, PIP 强度很低, 随着 SO_2 浓度增大, RIP 逐渐减弱至消失, PIP 增强, 当浓度大于 0.2×10^{-6} 时 RIP 不再存在, 仅从颜色上不容易辨别 PIP 强度的变化。同一种浓度下随着 DF 增大, 团簇离子在高场下发生肢解, 变成中性分子被湮灭, PIP 响应减弱并最终消失^[21]。

3.2.2 电离过程及离子迁移率变化

SO_2 在离子区与 $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ 反应, 具体反应推断如下:



产物离子为 $(\text{SO}_2)\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$, n 值由体系内水的含量决定, 即与环境湿度有关。

3.2.3 定量分析与检测下限

选取不同浓度 SO_2 在 3 个 DF 下的 PIP 信号参数进行分析, 固定某一 DF 下的二维谱图如图 7, 横坐标为补偿电压, 纵坐标为响应强度。

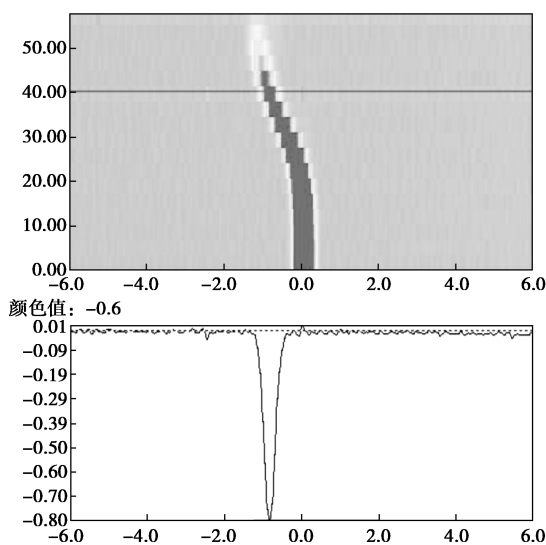
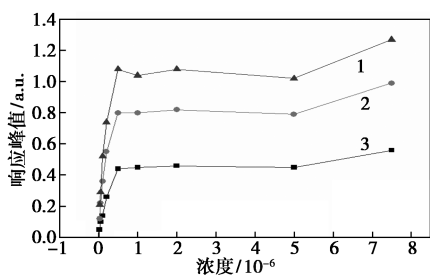


图 7 DF=40% 下的 FAIMS 二维图

关于峰值对于浓度的变化关系绘制如图 8。



1—DF=35%; 2—DF=40%; 3—DF=45%

图 8 各 DF 值下浓度与响应峰值关系图

从图 8 观察得知, 峰值随浓度的升高先迅速增大后逐渐达到饱和, 在 $0.025 \times 10^{-6} \sim 0.5 \times 10^{-6}$ 范围内, 峰值随浓度的变化关系呈线性, 特别是 DF=45% 时线性关系较好, 线性方程为 $y = 0.793 3x + 0.059 2$, 回归率为 0.971, 线性范围在 1~2 个数量级。线性范围较窄, 一方面是由于前端过滤导致气体中含水量极低, 反应物离子 $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ 数量较少, 当 SO_2 浓度过大时, 反应物离子不足以跟 SO_2 生成产物离子, 因此信号强度饱和。另一方面, Ni^{63} 放射源释放 β 射线轰击产生电子的能量有限, 初生电子以及次生电子数目有限, 因而反应物离子数量也有限。

当 DF=35% 时, FAIMS 对 0.025×10^{-6} 的二氧化硫检测的噪音平均值约为 0.01 a. u., 信噪比为 21, 根据信噪比为 3 时 $D=3N \times Q/I$ (其中 D 为检出限, N 为噪声值, Q 为进样浓度, I 为响应强度) 的检测下限计算公式得出 FAIMS 在 DF=35% 时对 SO_2 的检测下限为 3.5×10^{-9} , 达到 10^{-9} 级别, 且谱图信号明显可区分。若浓度更低考虑线性范围将达到 2~3 个数量级, 这对痕量有毒化学品的定量分析提供了数据支撑, 实际检测过程中能对目标物进行定量或半定量, 有助于危险化学品侦检精准度的提高。

4 结论与展望

FAIMS 依靠离子迁移率在高场下产生非线性变化的原理, 能够对不同物质实现检测和识别, 且芯片沟道极小, 离子通过迁移区的效率更高, 提高了灵敏度。通过对 SO_2 的检测发现, FAIMS 可以准确定位 SO_2 的特征离子峰, 检测下限低 (约 3.5×10^{-9}), 且峰值随浓度具有一定的线性关系, 可以实现定量或半定量检测, 大大提高了危化品事故应急现场的检测效率。

参考文献

- [1] 汪小知, 李娟, 赵伟军, 等. 高场非对称波形离子迁移谱 (FAIMS) 技术快速检测中药材及饮片中的二氧化硫 [J]. 药物分析杂志, 2014, 34(9): 1611-1617.
- [2] Purves R W, Prasad S, Belford M, et al. Optimization of a new aerodynamic cylindrical FAIMS device for small molecule analysis [J]. Journal of The American Society for Mass Spectrometry, 2017, 28(3): 525-538.
- [3] Ruan Z M, Chen C L, Chen R, et al. Gas modifier assisted re-circulation mode high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry (FAIMS) [J]. International Journal of Mass Spectrometry,

- 2017, 414: 8-12.
- [4] Arthur K L, Turner M A, Reynolds J C, *et al.* Increasing peak capacity in nontargeted omics applications by combining full scan field asymmetric waveform ion mobility spectrometry with liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89 (6): 3452-3459.
- [5] Chavarria M A, Matheoud A V, Marmillod P, *et al.* High sensitivity field asymmetric ion mobility spectrometer [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2017, 88 (3): 035115.
- [6] 景士廉, 张云, 范宇星. 各种便携式气相色谱仪特点 [J]. *岩矿测试*, 2006, 25 (4): 348-354.
- [7] 许峰, 王海龙, 关亚风. 离子迁移谱研究进展 [J]. *化学进展*, 2005, 17 (3): 514-522.
- [8] Shvartsburg A A, Smith R D. High-resolution differential ion mobility spectrometry of a protein [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85 (1): 10-13.
- [9] Zhang J, Li L F, Guo D P, *et al.* Determination of hazardous chemicals by microchip-based field asymmetric ion mobility spectrometric technique [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41 (7): 986-992.
- [10] Shvartsburg A A, Seim T A, Danielson W F, *et al.* High-definition differential ion mobility spectrometry with resolving power up to 500 [J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2013, 24 (1): 109-114.
- [11] Shvartsburg A A, Tang K, Smith R D. Differential ion mobility separations of peptides with resolving power exceeding 50 [J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82 (1): 32-35.
- [12] Rosting C, Yu J, Cooper H J. High field asymmetric waveform ion mobility spectrometry in non-targeted bottom-up proteomics of dried blood spots [J]. *Journal of proteome research*, 2018, 17 (6): 1997-2004.
- [13] Garabedian A, Baird M A, Porter J, *et al.* Linear and differential ion mobility separations of middle-down proteoforms [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90 (4): 2918-2925.
- [14] Shliha P V, Baird M A, Nielsen M M, *et al.* Characterization of complete histone tail proteoforms using differential ion mobility spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89 (10): 5461-5466.
- [15] Bowman A P, Abzalimov R R, Shvartsburg A A. Broad separation of isomeric lipids by high-resolution differential ion mobility spectrometry with tandem mass spectrometry [J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2017, 28 (8): 1552-1561.
- [16] Shvartsburg A A, Haris A, Andrzejewski R, *et al.* Differential ion mobility separations in the low-pressure regime [J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 90 (1): 936-943.
- [17] Wilks A, Hart M, Koehl A, *et al.* Characterization of a miniature, ultra-high-field, ion mobility spectrometer [J]. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry*, 2012, 15 (3): 199-222.
- [18] 林丙涛, 孔德义. 高场强不对称波形迁移谱原理与性能探讨 [J]. *传感器与微系统*, 2008, 27 (2): 35-38.
- [19] Kuklya A, Reinecke T, Uteschil F, *et al.* X-ray ionization differential ion mobility spectrometry [J]. *Talanta*, 2017, 162 (1): 159-166.
- [20] Harrington P D B. Differential ion mobility spectrometry; nonlinear ion transport and fundamentals of faims [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132 (20): 7230-7231.
- [21] Tsai C W, Tipple C A, Yost R A. Integration of paper spray ionization-high field asymmetric waveform ion mobility spectrometry for forensic applications [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2018, 32 (7): 552-560. ■

浙江力普二项粉碎设备新产品通过鉴定

日前,浙江力普粉碎设备有限公司承担的省新产品试制计划项目的 2 个产品“电池正极材料专用粉碎系统”、“MFJ-650 木粉粉碎机”通过鉴定。

此次通过鉴定的“电池正极材料专用粉碎系统”项目解决了三元材料粉碎过程中材料硬度大,易造成原有粉碎系统中主机、管道、集料器等金属件的快速磨损,磨损下来的金属成分对三元材料本身造成污染,不能满足成品要求,而且设备的快速磨损造成设备的磨块、分级叶轮等运转部件脱落形成安全隐患的问题。该系统由微粉磨主机、集料收尘一体式脉冲除尘器、风机、管道等主要部件组成,采用脉冲除尘器完成集料和除尘,简化了结构;该系统选用 ACM-30 主机,主机内部物料接触部分均采用非金属材料覆盖,转子、磨块、定子、分级轮等易磨损部件采用耐磨 99 氧化铝陶瓷覆盖,杜绝金属磨损对原料的污染;系统采用集

料收尘一体化除尘器,相比原系统简化结构,减少了集料器,且除尘器采用 PP 制作,杜绝物料与金属接触,滤材采用三防覆膜滤筒,过滤面积大,使用寿命长。产品在结构上有创新,相关技术处于国内同类产品领先水平。

新产品“MFJ-650 木粉粉碎机”则优化设计分级装置,通过分级轮转速快慢调节产品粒径的大小,实现了不合格粗料的回流粉碎;优化设计了刮刀系统,通过磨轮旋转产生内外的离心力碾碎物料实现制粉;设计了螺旋形磨轮齿形,与定子上竖直齿形产生夹角,碾压研磨同时形成剪切效果,提高了产量。产品在结构设计上有创新,相关技术处于国内同类产品领先水平。可广泛适用于常规物料的研磨粉碎,如高岭土、石灰石、方解石、滑石等湿度小于 8%、莫氏硬度在 6 级以下的非易燃易爆物料的超细粉碎加工,特别适用于木屑类、纤维类等纤维性物料的超细粉碎加工。(丁文)